

## 明 細 書

耐熱滑性コーティング剤、及び熱転写記録媒体

技術分野

- [0001] 本発明は、基材の表面に耐熱滑性保護層を形成できる耐熱滑性コーティング剤、及び基材フィルムの表面に上記耐熱滑性コーティング剤を塗布することにより形成した耐熱滑性保護層を有し、裏面に感熱性インキ層を有する熱転写記録媒体に関する。

背景技術

- [0002] 熱転写記録媒体として、基材フィルムの表面に耐熱滑性保護層を形成し、裏面に感熱性インキ層を形成したものが、数多く提案されている。これらの熱転写記録媒体では、サーマルヘッドと接触する基材フィルムの表面に耐熱滑性保護層を形成することにより、スティッキングの防止を図っている。ここで、スティッキングとは、サーマルヘッドの熱により基材フィルムが部分的に溶融し、その溶融物がサーマルヘッドに固着したり、基材フィルムに皺が生じたりすることにより、熱転写記録媒体の搬送不良が発生してしまう現象をいう（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4参照）。
- [0003] 特許文献1：特公平05-39796号公報  
特許文献2：特公平06-33006号公報  
特許文献3：特開平02-274596号公報  
特許文献4：特開平10-297123号公報
- [0004] 特許文献1では、炭素数12以上の高級アルコールのアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルを1モル%ないし100モル%含有する重合体を含む塗工剤を硬化させて、耐熱滑性保護層を形成している。
- 特許文献2では、炭素数12以上の高級アルコールのアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルと、熱硬化性官能基を有するアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステル誘導体よりなる単量体を含む共重合体を、熱またはラジカル重合で硬化させることにより、耐熱滑性保護層を形成している。

[0005] しかしながら、特許文献1及び特許文献2の熱転写記録媒体では、十分な滑性を得ることが困難であり、十分にスティッキングを防止できなかった。これに対し、滑性を良好とするべく、炭素数12以上の高級アルコールのアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステル成分の割合を多くすると、炭素数12以上の高級アルコールのアクリル酸エステルあるいはメタクリル酸エステルの未反応成分が、耐熱滑性保護層に多く含まれてしまうこととなる。このため、スティッキングが発生し易くなり、また、ガラス転移点が低下することによりブロッキング(例えば、熱転写記録媒体を巻き取り、耐熱滑性保護層とインク層とが密着したとき、耐熱滑性保護層に含まれている成分がインク層の表面に移行して付着してしまう現象をいう、以下同じ)が発生してしまう虞があった。

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] これに対し、特許文献3では、ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を含むスティッキング防止剤を塗工して耐熱滑性保護層を形成しており、特許文献4では、ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を含むスティッキング防止剤を塗工して耐熱滑性保護層を形成している。このように、特許文献3及び特許文献4では、シリコン成分を含有する共重合体を用いることで、特許文献1及び特許文献2に比して、滑性を良好としている。

ところが、特許文献3及び特許文献4の熱転写記録媒体では、シリコン成分を含有させることにより耐熱滑性保護層の強度が低下するので、サーマルヘッドとの摩擦、熱軟化により、耐熱滑性保護層が削られてカスが発生し、さらには、このカスがサーマルヘッドに付着、融着してしまう虞があった。これにより、印字にスジが入る印刷不良や、印字が不鮮明になるなどの印刷不良が生じる虞があった。

[0007] 本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、耐熱性及び滑性が良好で、且つ、サーマルヘッドによる削りカスの発生及びサーマルヘッドへの削りカスの付着・融着が発生する虞の小さい耐熱滑性保護層を形成できる耐熱滑性コーティング剤、及び上記耐熱滑性保護層を有する熱転写記録媒体を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0008] その解決手段は、ポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性コーティン

グ剤であって、上記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を有してなる耐熱滑性コーティング剤である。

[0009] 本発明の耐熱滑性コーティング剤は、ポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性コーティング剤であり、このポリジメチルシロキサン系共重合体が、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を有している。このような耐熱滑性コーティング剤を用いることにより、耐熱性及び滑性が良好で、且つ、サーマルヘッドによる削りカスの発生及びサーマルヘッドへの削りカスの付着・融着が発生（以下、ヘッドカスの発生ともいう）し難い耐熱滑性保護層を形成することが可能となる。すなわち、本発明の耐熱滑性コーティング剤を用いることで、耐熱性及び滑性が良好で、且つ、ヘッドカスが発生し難い熱転写記録媒体を得ることができる。

[0010] なお、本発明の耐熱滑性コーティング剤に含まれる共重合体は、グラフト共重合体、ブロック共重合体等、いずれの構造の共重合体でも良く、さらに、2種以上の異なる構造の共重合体が混在していても良い。

また、本発明の耐熱滑性コーティング剤は、上記のポリジメチルシロキサン系共重合体の他、バインダ樹脂、溶剤等を含有していても良い。

[0011] さらに、上記の耐熱滑性コーティング剤であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体のうち、前記炭素数が12以上の長鎖アルキル基が占める重量割合を、10wt%以上42wt%以下としてなる耐熱滑性コーティング剤とすると良い。

[0012] 本発明の耐熱滑性コーティング剤は、炭素数が12以上の長鎖アルキル基の重量割合を10wt%以上42wt%以下としたポリジメチルシロキサン系共重合体を有している。このような耐熱滑性コーティング剤は、耐熱性及び滑性が良好で、且つ、サーマルヘッドによる削りカスの発生及びサーマルヘッドへの削りカスの付着・融着が発生する虞の小さい耐熱滑性保護層を、好適に形成することができる。

[0013] あるいは、前記の耐熱滑性コーティング剤であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を、15wt%以上55wt%以下としてなる耐熱滑性コーティング剤とすると良い。

[0014] 本発明の耐熱滑性コーティング剤は、共重合反応に用いる単量体のうち、炭素数

が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を、15wt%以上55wt%以下として製造したポリジメチルシロキサン系共重合体を有している。このようなポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性コーティング剤は、耐熱性及び滑性が良好で、且つ、ヘッドカスが発生する虞の小さい耐熱滑性保護層を、好適に形成することができる。詳細には、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を15wt%以上とすることで、ヘッドカスの発生を効果的に抑制することができる。また、上記長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める割合を55wt%以下とすることで、未反応単量体を抑制し、ブロッキングの発生を効果的に抑制することができる。

なお、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体としては、例えば、ラウリルメタクリレート(炭素数12)、ステアリルメタクリレート(炭素数18)、ベヘニルメタクリレート(炭素数22)などが挙げられる。これらは、1種に限らず、2種以上含まれていても良い。

- [0015] あるいは、前記の耐熱滑性コーティング剤であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、炭素数が16以上20以下の長鎖アルキル基を有してなる耐熱滑性コーティング剤とするのが好ましい。
- [0016] このような耐熱滑性コーティング剤は、耐熱性及び滑性に優れ、スティッキング、裏移り、ブロッキングが発生する虞が極めて小さく、且つ、ヘッドカスが発生する虞が小さい耐熱滑性保護層を形成することが可能となる。特に、ポリジメチルシロキサン系共重合体に炭素数が18の長鎖アルキル基を含有させることにより、スティッキング、裏移り、ブロッキング、及びヘッドカスの発生を最も有効に抑制することができる。なお、裏移りとは、熱転写記録媒体を製造する過程において、耐熱滑性保護層を形成した後、熱転写記録媒体を巻き取ると、耐熱滑性保護層に含まれている未反応成分が、後にインク層を形成する基材フィルムの表面に移行して付着してしまう現象をいう。
- [0017] さらに、上記の耐熱滑性コーティング剤であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体のうち、前記炭素数が16以上20以下の長鎖アルキル基が占める重量割合を、10wt%以上42wt%以下としてなる耐熱滑性コーティング剤とするより好ましい。
- [0018] このような耐熱滑性コーティング剤は、耐熱性及び滑性に優れ、スティッキング、裏

移り、ブロッキングが発生する虞が極めて小さく、且つ、ヘッドカスが発生する虞が小さい耐熱滑性保護層を、好適に形成することができる。特に、ポリジメチルシロキサン系共重合体に、炭素数が18の長鎖アルキル基を10wt%以上42wt%以下含有させることにより、スティッキング、裏移り、ブロッキング、及びヘッドカスの発生を最も有効に抑制することができる。

[0019] あるいは、前記の耐熱滑性コーティング剤であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が16以上20以下の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を、15wt%以上55wt%以下とする耐熱滑性コーティング剤とするとより好ましい。

[0020] このようなポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性コーティング剤は、耐熱性及び滑性に優れ、スティッキング、裏移り、ブロッキングが発生する虞が極めて小さく、且つ、ヘッドカスが発生する虞が小さい耐熱滑性保護層を、好適に形成することができる。詳細には、炭素数が16以上20以下の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を15wt%以上とすることで、ヘッドカスの発生を効果的に抑制することができる。また、上記長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める割合を55wt%以下とすることで、未反応単量体を抑制し、ブロッキングの発生を効果的に抑制することができる。

特に、共重合反応に用いる単量体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を、15wt%以上55wt%以下とすることにより、スティッキング、裏移り、ブロッキング、及びヘッドカスの発生を最も有効に抑制することができる。

[0021] さらに、上記いずれかの耐熱滑性コーティング剤であって、樹脂からなるバインダを含んでなる耐熱滑性コーティング剤とすると良い。

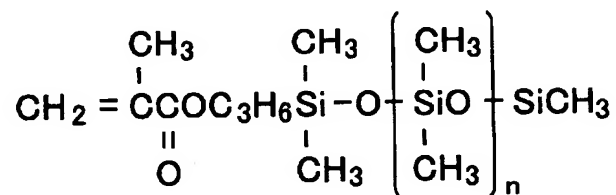
[0022] 本発明の耐熱滑性コーティング剤は、樹脂からなるバインダを含んでいる。このような耐熱滑性コーティング剤を用いることにより、耐熱滑性保護層の強度を向上させることができ、サーマルヘッドによる削りカスの発生及びサーマルヘッドへの削りカスの付着・融着が発生する虞を、より一層小さくできる。

[0023] さらに、上記いずれかに記載の耐熱滑性コーティング剤であって、前記ポリジメチ

ルシロキサン系共重合体は、少なくとも、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体と、片末端に重合性ビニル基を含むポリジメチルシロキサン化合物とを共重合させてなるポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体である耐熱滑性コーティング剤とすると良い。

なお、片末端に重合性ビニル基を含むポリジメチルシロキサン化合物は、次のような構造式によって表される。

[化1]



$n$ は0～64の整数

[0024] ポリジメチルシロキサン系共重合体を製造するに当たり、単量体同士の反応性が悪い場合には、耐熱滑性コーティング剤に未反応成分(ポリジメチルシロキサン、ビニル単量体など)が多く含まれることとなる。このため、このような耐熱滑性コーティング剤を用いて耐熱滑性保護層を形成した場合には、多くの未反応成分が耐熱滑性保護層に含まれてしまう。従って、熱転写記録媒体を製造する過程において、耐熱滑性保護層を形成した後、熱転写記録媒体を巻き取ると、耐熱滑性保護層に含まれている未反応成分が、後にインク層を形成する基材フィルムの表面に移行して付着してしまう(以下、この現象を裏移りともいう)虞があった。このため、その後、基材フィルムの表面に感熱性インキを塗布した場合に、未反応成分が付着している部分で、インキがはじかれてしまう虞があった。

さらに、熱転写記録媒体を巻き取り、耐熱滑性保護層とインク層とが密着すると、耐

熱滑性保護層に含まれている未反応成分がインク層の表面に移行して付着してしまい(ブロッキングが発生し)、その影響で転写不良が生じる虞があった。

[0025] これに対し、本発明の耐熱滑性コーティング剤に含まれるポリジメチルシロキサン系共重合体は、少なくとも、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体と、片末端に重合性ビニル基を含むポリジメチルシロキサン化合物とを共重合させたグラフト共重合体である。ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を製造するに当たり、上記の手法を用いることにより、単量体同士の反応性が良好となり、未反応成分(ポリジメチルシロキサン化合物、ビニル単量体)を低減することができる。従って、本発明の耐熱滑性コーティング剤を用いることにより、耐熱滑性保護層に未反応成分が含まれるのを抑制できるので、裏移り、ブロッキングの発生を抑制することができる。

[0026] なお、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体としては、例えば、ラウリルメタクリレート(炭素数12)、ステアリルメタクリレート(炭素数18)、ベヘニルメタクリレート(炭素数22)などを用いることができる。これらは、1種に限らず、2種以上共重合させるようにしても良い。

また、ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を製造するに当たり、片末端に重合性ビニル基を含むポリジメチルシロキサン化合物、及び炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体に加え、次のようなビニル単量体を併せて共重合させるようにしても良い。

[0027] 共重合可能なビニル単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*iso*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*iso*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等の脂肪族または環式アクリレートおよび／またはメタクリレート、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*iso*-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のス

チレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン等のハロゲン含有単量体、エチレン、プロピレン、イソブレン等のオレフィン類、クロロプレン、ブタジエン等のジエン類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、アトロパ酸、シトラコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-メチロールアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテル等のアミド類、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリレート等のアミノ基含有単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテル等のエポキシ基含有単量体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、アリルアルコール、カージュラEとアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等との反応物、その他ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等があり、更に加水分解性シリル基を有するビニル単量体としては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメトキシエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤などが挙げられる。なお、上記ビニル単量体は、一種に限らず、二種以上共重合させるようにしても良い。

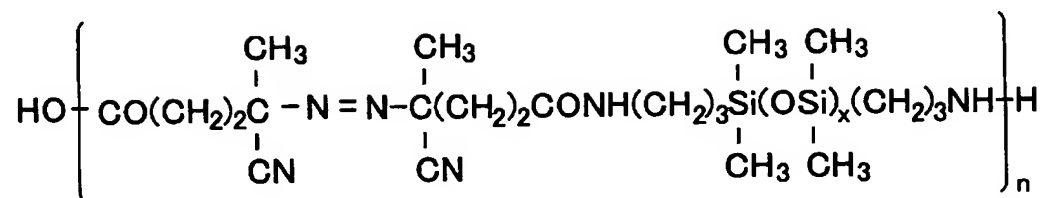
- [0028] あるいは、前記いずれかの耐熱滑性コーティング剤であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを重合開始剤として、少なくとも、上記アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドと、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体とを共重合させてなるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体である耐熱滑性コーティング剤とすると良い。

なお、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドは、次のような構造式によって表され



る。

[化2]



xは10～300の整数

nは1～50の整数

[0029] 本発明の耐熱滑性コーティング剤に含まれるポリジメチルシロキサン系共重合体は、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを重合開始剤として、少なくとも、このアゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドと、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体とを共重合させたブロック共重合体である。ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を製造するに当たり、シリコン成分であるアゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを開始剤として用いることにより、シリコンが未反応成分として残存することがない。従って、本発明の耐熱滑性コーティング剤を用いることにより、耐熱滑性保護層に未反応シリコン成分が含まれることがないので、前述したポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を含む耐熱滑性コーティング剤よりも、さらに、裏移り、ブロッキングの発生を抑制することができる。

[0030] なお、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体としては、前述したグラフト共重合体と同様に、例えば、ラウリルメタクリレート(炭素数12)、ステアリルメタクリレート(炭素数18)、ベヘニルメタクリレート(炭素数22)などを用いることができる。これらは、1種に限らず、2種以上共重合させるようにしても良い。

また、ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を製造するに当たり、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミド、及び炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体に加え、前述したグラフト共重合体と同様のビニル単量体を併せて共重合させ

るようにしても良い。

[0031] さらに、上記いずれかの耐熱滑性コーティング剤であって、シリコン成分を、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体の分子中にのみ含有してなる耐熱滑性コーティング剤とすると良い。

[0032] 本発明の耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分(ポリジメチルシロキサン)が単独で存在(遊離)していない。このため、本発明の耐熱滑性コーティング剤を用いて耐熱滑性保護層を形成することにより、前述したポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を含む耐熱滑性コーティング剤よりも、さらに、裏移り、ブロッキングの発生を抑制することができる。

[0033] このような耐熱滑性コーティング剤は、例えば、トルエン、メチルエチルケトンなどの溶剤中において、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを重合開始剤として、少なくとも、このアゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドと、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体とを共重合させてポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を製造し、さらに、このポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を含む樹脂液にメチルエチルケトンなどの溶剤を加えることによって製造することができる。

[0034] 他の解決手段は、表面と裏面とを有する基材フィルムと、上記基材フィルムの上記表面上に形成されたインキ層と、上記基材フィルムの上記裏面上に形成された耐熱滑性保護層と、を備える熱転写記録媒体であって、上記耐熱滑性保護層は、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を含有するポリジメチルシロキサン系共重合体を有してなる熱転写記録媒体である。

[0035] 本発明の熱転写記録媒体は、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を含有するポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性保護層を設けている。このような耐熱滑性保護層を設けることにより、耐熱性及び滑性を良好とし、且つ、サーマルヘッドによる削りカスの発生及びサーマルヘッドへの削りカスの付着・融着が発生する虞を小さくすることが可能となる。

[0036] なお、本発明の耐熱滑性保護層は、上記ポリジメチルシロキサン系共重合体の他、バインダ樹脂等を含有していても良い。また、上記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、グラフト共重合体、ブロック共重合体等、いずれの構造の共重合体でも良く、さ

らに、2種以上の異なる構造の共重合体が混在していても良い。

また、耐熱滑性保護層は、上記ポリジメチルシロキサン系共重合体を含む耐熱滑性コーティング剤を、基材フィルムの裏面上に塗工することによって形成できる。なお、この耐熱滑性コーティング剤は、上記の共重合体の他、バインダ樹脂、溶剤等を含有していても良い。

[0037] また、基材フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド等のエンジニアリングプラスチックのフィルム、セロファン等のプラスチックフィルム、あるいは繊維素誘導体のフィルムなどを用いることができる。

[0038] さらに、上記の熱転写記録媒体であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体のうち、前記炭素数が12以上の長鎖アルキル基が占める重量割合を、10wt%以上42wt%以下としてなる熱転写記録媒体とすると良い。

[0039] 本発明の熱転写記録媒体は、炭素数が12以上の長鎖アルキル基の重量割合を10wt%以上42wt%以下としたポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性保護層を設けている。このような耐熱滑性保護層を設けることにより、耐熱性及び滑性を良好とし、且つ、ヘッドカスが発生する虞を小さくすることができる。

[0040] あるいは、前記の熱転写記録媒体であって、前記耐熱滑性保護層は、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を、15wt%以上55wt%以下として製造した上記ポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性コーティング剤を塗工してなる熱転写記録媒体とすると良い。

[0041] 本発明の熱転写記録媒体では、共重合反応に用いる単量体のうち、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を、15wt%以上55wt%以下として製造したポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性コーティング剤を塗工することによって、耐熱滑性保護層を形成している。このようにして形成した耐熱滑性保護層は、耐熱性及び滑性が良好で、且つ、ヘッドカスの発生を抑制することができる。

- [0042] あるいは、前記の熱転写記録媒体であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、炭素数が16以上20以下の長鎖アルキル基を有してなる熱転写記録媒体とするのが好ましい。
- [0043] この熱転写記録媒体は、炭素数が16以上20以下の長鎖アルキル基を含有するポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性保護層を設けている。このような耐熱滑性保護層を設けることにより、耐熱性及び滑性を良好とし、スティッキング、裏移り、ブロッキングが発生する虞を小さくし、且つ、ヘッドカスが発生する虞を小さくすることが可能となる。特に、ポリジメチルシロキサン系共重合体に炭素数が18の長鎖アルキル基を含有させることにより、スティッキング、裏移り、ブロッキング、及びヘッドカスの発生を最も有効に抑制することができる。
- [0044] さらに、上記の熱転写記録媒体であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体のうち、前記炭素数が16以上20以下の長鎖アルキル基が占める重量割合を、10wt%以上42wt%以下としてなる熱転写記録媒体とするとより好ましい。
- [0045] この熱転写記録媒体は、炭素数が16以上20以下の長鎖アルキル基の重量割合を10wt%以上42wt%以下としたポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性保護層を設けている。このような耐熱滑性保護層を設けることにより、耐熱性及び滑性を良好とし、スティッキング、裏移り、ブロッキングが発生する虞を小さくし、且つ、ヘッドカスが発生する虞を極めて小さくすることができる。特に、ポリジメチルシロキサン系共重合体に、炭素数が18の長鎖アルキル基を10wt%以上42wt%以下含有させることにより、スティッキング、裏移り、ブロッキング、及びヘッドカスの発生を最も有効に抑制することができる。
- [0046] あるいは、前記の熱転写記録媒体であって、前記耐熱滑性保護層は、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が16以上20以下の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を、15wt%以上55wt%以下として製造した上記ポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性コーティング剤を塗工してなる熱転写記録媒体とするとより好ましい。
- [0047] このような耐熱滑性保護層を設けることにより、耐熱性及び滑性を良好とし、スティ

キング、裏移り、ブロッキングが発生する虞を小さくし、且つ、ヘッドカスが発生する虞を極めて小さくすることができる。

[0048] さらに、上記いずれかの熱転写記録媒体であって、前記耐熱滑性保護層は、樹脂からなるバインダを含んでなる熱転写記録媒体とすると良い。

[0049] 本発明の熱転写記録媒体では、バインダ樹脂を含有した耐熱滑性保護層を設けている。バインダ樹脂を含有させることにより耐熱滑性保護層の強度が向上するので、サーマルヘッドによる削りカスの発生及びサーマルヘッドへの削りカスの付着・融着が発生する虞を、より一層小さくできる。

[0050] さらに、上記いずれかの熱転写記録媒体であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、少なくとも、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体と、片末端に重合性ビニル基を含むポリジメチルシロキサン化合物とを共重合させてなるポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体である熱転写記録媒体とすると良い。

[0051] 本発明の熱転写記録媒体の耐熱滑性保護層に含まれるポリジメチルシロキサン系共重合体は、少なくとも、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体と、片末端に重合性ビニル基を含むポリジメチルシロキサン化合物とを共重合させたグラフト共重合体である。ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を製造するに当たり、上記の手法を用いることにより、単量体同士の反応性が良好となり、未反応成分（ポリジメチルシロキサン化合物、ビニル単量体）を低減することができる。従って、本発明の熱転写記録媒体では、耐熱滑性保護層に未反応成分が含まれるのを抑制できるので、裏移り、ブロッキングの発生を抑制することができる。

[0052] あるいは、前記いずれかの熱転写記録媒体であって、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを重合開始剤として、少なくとも、上記アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドと、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体とを共重合させてなるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体である熱転写記録媒体とすると良い。

[0053] 本発明の熱転写記録媒体の耐熱滑性保護層に含まれるポリジメチルシロキサン系共重合体は、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを重合開始剤として、少なくとも、このアゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドと、炭素数が12以上の長鎖アルキル

基含有ビニル単量体とを共重合させたポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体である。ポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を製造するに当たり、シリコン成分であるアゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを開始剤として用いることにより、シリコンが未反応成分として残存することがない。従って、本発明の熱転写記録媒体では、耐熱滑性保護層に未反応シリコン成分(ポリジメチルシロキサン化合物)が含まれることがないので、前述したポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を含む耐熱滑性保護層を設けた熱転写記録媒体よりも、さらに、裏移り、ブロッキングの発生を抑制することができる。

[0054] さらに、上記いずれかの熱転写記録媒体であって、前記耐熱滑性保護層は、シリコン成分を、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体の分子中にのみ含有してなる熱転写記録媒体とすると良い。

[0055] 本発明の熱転写記録媒体は、耐熱滑性保護層にシリコン成分(ポリジメチルシロキサン)が単独で存在していない。このため、前述したポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を含む耐熱滑性保護層を設けた熱転写記録媒体よりも、さらに、裏移り、ブロッキングの発生を抑制することができる。

[0056] このような耐熱滑性保護層は、例えば、アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを重合開始剤として、少なくとも、このアゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドと、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体とを共重合させたポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体を含む耐熱滑性コーティング剤を、基材フィルムの裏面に塗工することによって形成できる。

#### 図面の簡単な説明

[0057] [図1]図1は、グラフト共重合体1〜11の製造に用いた成分(樹脂液1〜11の成分)を示す表である。

[図2]図2は、実施例1〜10及び比較例1〜3の製造に用いた成分を示す表である。

[図3]図3は、ブロック共重合体1〜11の製造に用いた成分(樹脂液12〜22の成分)を示す表である。

[図4]図4は、実施例11〜20及び比較例4〜6の製造に用いた成分を示す表である。

。

[図5]図5は、実施例1〜10の試験結果を示す表である。

[図6]図6は、実施例11〜20の試験結果を示す表である。

[図7]図7は、比較例1〜6の試験結果を示す表である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0058] 次に、本発明の実施例1〜20を、比較例1〜6と比較しつつ説明する。

本実施例では、9種類のポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体(グラフト共重合体1〜9)を用いて、10種類の耐熱滑性コーティング剤(実施例1〜10)を製造し、さらに、9種類のポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体(ブロック共重合体1〜9)を用いて、10種類の耐熱滑性コーティング剤(実施例11〜20)を製造した(図1〜図4参照)。さらに、比較例として、2種類のポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体(グラフト共重合体10, 11)を用いて、3種類の耐熱滑性コーティング剤(比較例1〜3)を製造し、さらに、2種類のポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体(ブロック共重合体10, 11)を用いて、3種類の耐熱滑性コーティング剤(比較例4〜6)を製造した(図1〜図4参照)。

[0059] まず、図1に示すように、11種類のポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体(グラフト共重合体1〜11)を製造した。

#### (グラフト共重合体1の製造)

まず、攪拌機、温度計、コンデンサ、窒素導入管、モノマー滴下層を備えた500mlのフラスコ内に、トルエン90重量部(以下、単に部とする)、メチルエチルケトン90部、FM-0721(チッソ株式会社製、商品名:片末端メタクリル基含有ポリジメチルシロキサン、シリコン鎖長5000)10部を仕込み、80℃まで昇温させた。その後、ステアリルメタクリレート30部、メチルメタクリレート35部、ヒドロキシエチルメタクリレート12.5部、メタクリル酸12.5部、ABN-E(日本ヒドラジン工業株式会社製、商品名:2, 2-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル))1.0部を約2時間かけて滴下し、滴下終了後2時間重合させた。その後、さらに、ABN-E0.5部、トルエン10部、メチルエチルケトン10部を滴下して、3時間重合させた。このようにして、グラフト共重合体1を含有する樹脂液1(固形分33.3%)を得た。

[0060] (グラフト共重合体2の製造)

メチルメタクリレートを55部、ステアシルメタクリレートを10部に変更した以外は、上記グラフト共重合体1の製造方法と同様にして、グラフト共重合体2を含有する樹脂液2(固形分33.3%)を得た。

[0061] (グラフト共重合体3の製造)

メチルメタクリレートを50部、ステアシルメタクリレートを15部に変更した以外は、上記グラフト共重合体1の製造方法と同様にして、グラフト共重合体3を含有する樹脂液3(固形分33.3%)を得た。

[0062] (グラフト共重合体4の製造)

メチルメタクリレートを10部、ステアシルメタクリレートを55部に変更した以外は、上記グラフト共重合体1の製造方法と同様にして、グラフト共重合体4を含有する樹脂液4(固形分33.3%)を得た。

[0063] (グラフト共重合体5の製造)

メチルメタクリレートを5部、ステアシルメタクリレートを60部に変更した以外は、上記グラフト共重合体1の製造方法と同様にして、グラフト共重合体5を含有する樹脂液5(固形分33.3%)を得た。

[0064] (グラフト共重合体6の製造)

ステアシルメタクリレート30部に代えてラウリルメタクリレート30部を滴下した以外は、上記グラフト共重合体1の製造方法と同様にして、グラフト共重合体6を含有する樹脂液6(固形分33.3%)を得た。

[0065] (グラフト共重合体7の製造)

FM-0721を20部、メチルメタクリレート30部、ヒドロキシエチルメタクリレート10部、メタクリル酸を10部に変更し、ステアシルメタクリレート30部に代えてラウリルメタクリレート30部を滴下した以外は、上記グラフト共重合体1の製造方法と同様にして、グラフト共重合体6を含有する樹脂液6(固形分33.3%)を得た。

[0066] (グラフト共重合体8の製造)

ステアシルメタクリレート30部に代えてベヘニルメタクリレート30部を滴下した以外は、上記グラフト共重合体1の製造方法と同様にして、グラフト共重合体8を含有する樹脂液8(固形分33.3%)を得た。



## [0067] (グラフト共重合体9の製造)

上記グラフト共重合体1の製造方法と同様の装置を用いて、トルエン45部、メチルエチルケトン135部、FM-0721を30部仕込み、80℃まで昇温させた。その後、ベヘニルメタクリレート30部、メチルメタクリレート20部、ヒドロキシエチルメタクリレート10部、メタクリル酸10部、ABN-E(日本ヒドラジン工業株式会社製、商品名:2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))1.0部を約2時間かけて滴下し、滴下終了後2時間重合させた。その後、さらに、ABN-E0.5部、トルエン5部、メチルエチルケトン15部を滴下して、3時間重合させた。このようにして、グラフト共重合体9を含有する樹脂液9(固形分33.3%)を得た。

## [0068] (グラフト共重合体10の製造)

メチルメタクリレートを65部に変更し、メチルエチルケトン90部及びステアリルメタクリレートを加えないようにした以外は、グラフト共重合体1の製造方法と同様に重合を行い、グラフト共重合体10を含有する樹脂液10(固形分33.3%)を得た。

## [0069] (グラフト共重合体11の製造)

メチルメタクリレートを15部、ステアリルメタクリレートを60部に変更し、FM-0721を加えない以外は、グラフト共重合体1の製造方法と同様に重合を行い、グラフト共重合体11を含有する樹脂液11(固形分33.3%)を製造した。

[0070] 次に、図3に示すように、11種類のポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体(ブロック共重合体1〜11)を製造した。

## (ブロック共重合体1の製造)

上記グラフト共重合体1の製造方法と同様の装置を用いて、トルエン100部、メチルエチルケトン100部、ステアリルメタクリレート30部、メチルメタクリレート35部、ヒドロキシエチルメタクリレート12.5部、メタクリル酸12.5部、VPS1001(和光純薬株式会社製、商品名:アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミド、シリコン鎖長10000)10部を仕込み、均一になるまで攪拌した後、80℃まで昇温させ、5時間重合させた。その後、さらに、ABN-E(日本ヒドラジン工業株式会社製、商品名:2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))0.5部を滴下して、2時間重合させた。このようにして、ブロック共重合体1を含有する樹脂液12(固形分33.3%)を得た。

## [0071] (ブロック共重合体2の製造)

メチルメタクリレートを55部、ステアシルメタクリレートを10部に変更した以外は、上記ブロック共重合体1の製造方法と同様にして、ブロック共重合体2を含有する樹脂液13(固形分33.3%)を得た。

## [0072] (ブロック共重合体3の製造)

メチルメタクリレートを50部、ステアシルメタクリレートを15部に変更した以外は、上記ブロック共重合体1の製造方法と同様にして、ブロック共重合体3を含有する樹脂液14(固形分33.3%)を得た。

## [0073] (ブロック共重合体4の製造)

メチルメタクリレートを10部、ステアシルメタクリレートを55部に変更した以外は、上記ブロック共重合体1の製造方法と同様にして、ブロック共重合体4を含有する樹脂液15(固形分33.3%)を得た。

## [0074] (ブロック共重合体5の製造)

メチルメタクリレートを5部、ステアシルメタクリレートを60部に変更した以外は、上記ブロック共重合体1の製造方法と同様にして、ブロック共重合体5を含有する樹脂液16(固形分33.3%)を得た。

## [0075] (ブロック共重合体6の製造)

ステアシルメタクリレートを30部に代えて、ラウリルメタクリレート30部を滴下した以外は、上記ブロック共重合体1の製造方法と同様にして、ブロック共重合体6を含有する樹脂液17(固形分33.3%)を得た。

## [0076] (ブロック共重合体7の製造)

メチルメタクリレートを30部、ヒドロキシエチルメタクリレートを10部、メタクリル酸を10部、VPS1001を20部に変更し、ステアシルメタクリレート30部に代えてラウリルメタクリレート30部を滴下した以外は、上記ブロック共重合体1の製造方法と同様にして重合させ、ブロック共重合体7を含有する樹脂液18(固形分33.3%)を得た。

## [0077] (ブロック共重合体8の製造)

ステアシルメタクリレートを30部に代えて、ベヘニルメタクリレート30部を滴下した以外は、上記ブロック共重合体1の製造方法と同様にして、ブロック共重合体8を含有

する樹脂液19(固形分33.3%)を得た。

[0078] (ブロック共重合体9の製造)

トルエンを50部、メチルエチルケトン(2)を150部、メチルメタクリレート(3)を20部、ヒドロキシエチルメタクリレート(4)を10部、メタクリル酸(5)を10部、VPS1001(6)を30部に変更し、ステアрилメタクリレート(7)30部に代えてベヘニルメタクリレート(8)30部を滴下した以外は、上記ブロック共重合体1の製造方法と同様にして重合させ、ブロック共重合体9を含有する樹脂液20(固形分33.3%)を得た。

[0079] (ブロック共重合体10の製造)

メチルエチルケトン(2)を200部、メチルメタクリレート(3)を65部に変更し、トルエン100部及びステアрилメタクリレート(7)を加えないようにした以外は、ブロック共重合体1の製造方法と同様に重合を行い、ブロック共重合体10を含有する樹脂液21(固形分33.3%)を得た。

[0080] (ブロック共重合体11の製造)

メチルメタクリレート(3)を15部、ステアрилメタクリレート(7)を60部に変更し、VPS1001(6)を加えないようにした以外は、ブロック共重合体1の製造方法と同様に重合を行い、ブロック共重合体11を含有する樹脂液22(固形分33.3%)を得た。

## 実施例 1

[0081] 図2に示すように、樹脂液1(グラフト共重合体1を含有)100部に対し、さらに、メチルエチルケトン(2)380部とシクロヘキサノン(9)20部とからなる混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体1を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアрилメタクリレート(7))が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図1参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体1には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約22.4wt%含有されている。

[0082] 次に、この耐熱滑性コーティング剤を、厚さ4.5  $\mu\text{m}$ のPETフィルムの裏面に塗布し、100℃で1分間加熱乾燥し、厚さ0.3  $\mu\text{m}$ の耐熱滑性保護層(グラフト共重合

体1)を形成した。さらに、このPETフィルムの表面に、パラフィンワックス8部、カルナバワックス10部、及びカーボンブラック6部からなる感熱性インキを塗布することにより、厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

## 実施例 2

[0083] 図2に示すように、樹脂液2(グラフト共重合体2を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体2を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を、10wt%(10部/100部)としている(図1参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体2には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約7.5wt%含有されている。

[0084] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体2)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

## 実施例 3

[0085] 図2に示すように、樹脂液3(グラフト共重合体3を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体3を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を、15wt%(15部/100部)としている(図1参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体3には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約11.2wt%含有されている。

[0086] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体3)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体

を製造した。

#### 実施例 4

[0087] 図2に示すように、樹脂液4(グラフト共重合体4を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体4を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を、55wt%(55部/100部)としている(図1参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体4には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約41.1wt%含有されている。

[0088] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3 $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体4)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0 $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

#### 実施例 5

[0089] 図2に示すように、樹脂液5(グラフト共重合体5を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体5を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を、60wt%(60部/100部)としている(図1参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体5には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約44.9wt%含有されている。

[0090] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3 $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体5)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0 $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

#### 実施例 6

[0091] 図2に示すように、樹脂液6(グラフト共重合体6を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体6を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が12の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ラウリルメタクリレート)が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図1参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体6には、炭素数が12の長鎖アルキル基が約21.1wt%含有されている。

[0092] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3 $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体6)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0 $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

#### 実施例 7

[0093] 図2に示すように、樹脂液7(グラフト共重合体7を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体7を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が12の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ラウリルメタクリレート)が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図1参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体7には、炭素数が12の長鎖アルキル基が約21.1wt%含有されている。

[0094] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3 $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体7)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0 $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

#### 実施例 8

[0095] 図2に示すように、樹脂液8(グラフト共重合体8を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。なお、こ

の耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体8を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が22の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ベヘニルメタクリレート)が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図1参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体8には、炭素数が22の長鎖アルキル基が約23.5wt%含有されている。

- [0096] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体8)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

#### 実施例 9

- [0097] 図2に示すように、樹脂液9(グラフト共重合体9を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体9を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が22の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ベヘニルメタクリレート)が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図1参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体9には、炭素数が22の長鎖アルキル基が約23.5wt%含有されている。

- [0098] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体9)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

#### 実施例 10

- [0099] 図2に示すように、樹脂液1(グラフト共重合体1を含有)75部に対し、20%ポリビニルアセタールメチルエチルケトン溶液25部を加え、さらに、実施例1と同様の混合溶剤を加え、固形分5%まで希釈した希釈溶液を得た。

次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィル

ムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu\text{m}$ の耐熱滑性保護層(グラフト共重合体1+バインダ樹脂)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu\text{m}$ のインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

### 実施例 11

[0100] 図4に示すように、樹脂液12(ブロック共重合体1を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体1を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図3参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体1には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約22.4wt%含有されている。

また、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体1の分子中にのみ含有されている。

[0101] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu\text{m}$ の耐熱滑性保護層(ブロック共重合体1)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu\text{m}$ のインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例11の耐熱滑性保護層では、シリコン成分が、ブロック共重合体1の分子中にのみ含有されている。

### 実施例 12

[0102] 図4に示すように、樹脂液13(ブロック共重合体2を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体2を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を、10wt%(10部/100部)としている(図3参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体2には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約7.5wt%含有されている。



また、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体2の分子中にのみ含有されている。

- [0103] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体2)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例12の耐熱滑性保護層では、シリコン成分が、ブロック共重合体2の分子中にのみ含有されている。

### 実施例 13

- [0104] 図4に示すように、樹脂液14(ブロック共重合体3を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体3を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を、15wt%(15部/100部)としている(図3参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体3には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約11.2wt%含有されている。

また、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体3の分子中にのみ含有されている。

- [0105] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体3)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例13の耐熱滑性保護層では、シリコン成分が、ブロック共重合体3の分子中にのみ含有されている。

### 実施例 14

- [0106] 図4に示すように、樹脂液15(ブロック共重合体4を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体4を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニ

ル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を、55wt%(55部/100部)としている(図3参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体4には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約41.1wt%含有されている。

また、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体4の分子中にのみ含有されている。

- [0107] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3 $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体4)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0 $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例14の耐熱滑性保護層では、シリコン成分が、ブロック共重合体4の分子中にのみ含有されている。

#### 実施例 15

- [0108] 図4に示すように、樹脂液16(ブロック共重合体5を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体5を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を、60wt%(60部/100部)としている(図3参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体5には、炭素数が18の長鎖アルキル基が約44.9wt%含有されている。

また、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体5の分子中にのみ含有されている。

- [0109] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3 $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体5)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0 $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例15の耐熱滑性保護層では、シリコン成分が、ブロック共重合体5の分子中にのみ含有されている。

#### 実施例 16

[0110] 図4に示すように、樹脂液17(ブロック共重合体6を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体6を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が12の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ラウリルメタクリレート)が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図3参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体6には、炭素数が12の長鎖アルキル基が約21.1wt%含有されている。

また、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体6の分子中にのみ含有されている。

[0111] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3 $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体6)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0 $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例16の耐熱滑性保護層では、シリコン成分が、ブロック共重合体6の分子中にのみ含有されている。

#### 実施例 17

[0112] 図4に示すように、樹脂液18(ブロック共重合体7を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体7を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が12の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ラウリルメタクリレート)が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図3参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体7には、炭素数が12の長鎖アルキル基が約21.1wt%含有されている。

また、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体7の分子中にのみ含有されている。

[0113] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3 $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体7)を形成すると

共に、PETフィルムの上面上に厚さ4.0  $\mu\text{m}$ のインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例17の耐熱滑性保護層では、シリコン成分が、ブロック共重合体7の分子中にのみ含有されている。

#### 実施例 18

- [0114] 図4に示すように、樹脂液19(ブロック共重合体8を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体8を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が22の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ベヘニルメタクリレート)が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図3参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体8には、炭素数が22の長鎖アルキル基が約23.5wt%含有されている。

また、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体8の分子中にのみ含有されている。

- [0115] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu\text{m}$ の耐熱滑性保護層(ブロック共重合体8)を形成すると共に、PETフィルムの上面上に厚さ4.0  $\mu\text{m}$ のインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例18の耐熱滑性保護層では、シリコン成分が、ブロック共重合体8の分子中にのみ含有されている。

#### 実施例 19

- [0116] 図4に示すように、樹脂液20(ブロック共重合体9を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

なお、この耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体9を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が22の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ベヘニルメタクリレート)が占める重量割合を、30wt%(30部/100部)としている(図3参照)。このようにして製造した耐熱滑性コーティング剤に含まれるブロック共重合体9には、炭素数が22の長鎖アルキル基が約23.5wt%含有されている。

また、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体9の分子中にのみ含有されている。

- [0117] 次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体9)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例19の耐熱滑性保護層では、シリコン成分が、ブロック共重合体9の分子中にのみ含有されている。

#### 実施例 20

- [0118] 図4に示すように、樹脂液12(ブロック共重合体1を含有)75部に対し、20%ポリビニルアセタールメチルエチルケトン溶液25部を加え、さらに、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。なお、この耐熱滑性コーティング剤には、シリコン成分が、ブロック共重合体1の分子中にのみ含有されている。

次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体1+バインダ樹脂)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。なお、本実施例20の耐熱滑性保護層では、実施例1と同様に、シリコン成分が、ブロック共重合体1の分子中にのみ含有されている。

(比較例1)

- [0119] 図2に示すように、樹脂液10(グラフト共重合体10を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体10)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

(比較例2)

- [0120] 図2に示すように、樹脂液11(グラフト共重合体11を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体11)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

(比較例3)

- [0121] 図2に示すように、樹脂液10(グラフト共重合体10を含有)50部と樹脂液11(グラフト共重合体11を含有)50部とを混合し、さらに、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(グラフト共重合体10+グラフト共重合体11)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

(比較例4)

- [0122] 図4に示すように、樹脂液21(ブロック共重合体10を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体10)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

(比較例5)

- [0123] 図4に示すように、樹脂液22(ブロック共重合体11を含有)100部に対し、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu$ mの耐熱滑性保護層(ブロック共重合体11)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu$ mのインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

(比較例6)

- [0124] 図4に示すように、樹脂液21(ブロック共重合体10を含有)50部と樹脂液22(ブロッ

ク共重合体11を含有)50部とを混合し、さらに、実施例1と同様の混合溶剤を加え、耐熱滑性コーティング剤(固形分5%)を製造した。

次いで、この耐熱滑性コーティング剤を用いて、実施例1と同様にして、PETフィルムの裏面上に、厚さ0.3  $\mu\text{m}$ の耐熱滑性保護層(ブロック共重合体10+ブロック共重合体11)を形成すると共に、PETフィルムの表面上に厚さ4.0  $\mu\text{m}$ のインキ層を形成して、熱転写記録媒体を製造した。

[0125] 以上のようにして製造した、実施例1〜20及び比較例1〜6の熱転写記録媒体について、それぞれ評価を行った。その結果を図5、図6、図7に示す。

(樹脂液の外観)

まず、実施例1〜20及び比較例1〜6の熱転写記録媒体に用いた樹脂液の外観について評価を行った。図5、図6、図7に示すように、実施例1〜20及び比較例1, 4で用いた樹脂液、すなわち、樹脂液1〜10, 12〜21は、乳白色透明であった。また、比較例2, 5で用いた樹脂液、すなわち、樹脂液11, 22は、無色透明であった。

これに対し、比較例3, 6で用いた樹脂液、すなわち、樹脂液10と樹脂液11とを混合させたもの、及び樹脂液21と樹脂液22とを混合させたものは、白濁していた。これより、樹脂液10と樹脂液11との相溶性、及び樹脂液21と樹脂液22とは、相溶性が良くないといえる。

[0126] (耐熱滑性コーティング剤の外観)

次いで、実施例1〜20及び比較例1〜6の熱転写記録媒体に用いた耐熱滑性コーティング剤の外観について評価を行った。図5、図6、図7に示すように、実施例7で用いた耐熱滑性コーティング剤には濁りがあったが、それ以外の耐熱滑性コーティング剤は、いずれも無色透明であった。

[0127] (耐熱滑性保護層の外観)

次に、実施例1〜20及び比較例1〜6の耐熱滑性保護層の外観について評価を行った。図5、図6、図7に示すように、実施例1〜7, 10〜17, 20及び比較例1, 2, 4, 5では、濁りがなかった。また、実施例8, 9, 18, 19では、濁りがあったものの、その濁りは僅かであった。

これに対し、比較例3, 6では、耐熱滑性保護層が濁っていた。これは、比較例3, 6

に含まれる樹脂液10と樹脂液11との相溶性、及び樹脂液21と樹脂液22との相溶性が良くなかったために、耐熱滑性保護層が不均一になったと考えられる。

[0128] (スティッキング)

次に、実施例1〜20及び比較例1〜6について、スティッキング防止性の評価を行った。具体的には、実施例1〜20及び比較例1〜6の熱転写記録媒体をそれぞれ、プリンタ装置MR420SV(株式会社サトー製、商品名)に装着し、印字濃度をレベル4、印字スピードを8インチ、印字パターンをCODE39タテバーコードに設定して、ロール紙ラベルに印字を行った。印字終了後、実施例1〜20及び比較例1〜6の熱転写記録媒体について、それぞれシワの程度を評価した。

[0129] 図5、図6、図7に示すように、実施例1〜20及び比較例1, 4では、シワが発生することなく、良好なスティッキング防止性を得ることができた。

これに対し、比較例2, 5では、大きなシワが発生し、熱転写記録媒体が走行不能な状態となってしまった。これは、比較例2, 5の耐熱滑性保護層には、シリコン成分(ポリジメチルシロキサン)が含まれていないために、十分な滑性を得ることができなかったためと考えられる。また、比較例3, 6でも、シワが発生し、印字不良が生じてしまった。これは、比較例3, 6で用いた耐熱滑性コーティング剤をなす、樹脂液10と樹脂液11との相溶性、及び樹脂液21と樹脂液22との相溶性が良くないために、耐熱滑性保護層を適切に形成することができなかった(成膜不良)ためと考えられる。

[0130] (ヘッドカス)

次に、実施例1〜20及び比較例1〜6について、ヘッドカスの評価を行った。具体的には、印字スピードを4インチに変更した以外は、全て上述のスティッキング防止性を評価したときと同一の条件で印字を行い(ただし、ヘッドクリーニングなし、リボン1巻30m連続印刷)、印字終了後、実施例1〜20及び比較例1〜6の熱転写記録媒体について、それぞれヘッドカスの程度を評価した。

まず、サーマルヘッド上の融着物について調査したところ、図7に示すように、比較例3, 6では、融着物がサーマルヘッドに焼き付いて、印字不良が発生してしまった。この融着物は、アルコールを用いても除去することができなかった。これは、前述のように、耐熱滑性保護層を適切に形成することができなかった(成膜不良)ためと考えら



れる。

[0131] また、図5、図6に示すように、実施例1〜9, 11〜19及び比較例1, 2, 4, 5では、印字には影響が無かったものの、僅かに融着物が発生していた。これに対し、実施例10, 20では、融着物が全く発生しなかった。これは、図2及び図4に示すように、実施例10, 20では、耐熱滑性コーティング剤に20%ポリビニルアセタールメチルエチルケトン溶液を加えているためと考えられる。すなわち、実施例10, 20では、耐熱滑性保護層にバインダ樹脂を含有させたことにより、耐熱滑性保護層の強度を向上させることができ、サーマルヘッドとの摩擦によるカスの発生を抑制できたためと考えられる。

[0132] 次いで、サーマルヘッドの後方部に堆積した脱落カス(白粉)について調査したところ、図7に示すように、比較例1, 4では、多量の脱落カス(白粉)が堆積しており、印字不良も発生してしまった。これは、比較例1, 4で用いた耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体10及びブロック共重合体10に、炭素数が12以上の長鎖アルキル基が含有されていないために、耐熱滑性保護層の強度が不足していたためと考えられる。

[0133] また、図5、図6に示すように、実施例2, 12では、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を含有しているにも拘わらず、脱落カス(白粉)が堆積してしまった。これは、実施例2, 12で用いた耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体2及びブロック共重合体2を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合を10wt%と低い割合としたためと考えられる。すなわち、グラフト共重合体2及びブロック共重合体2に、炭素数が12以上の長鎖アルキル基が7.5wt%しか含有されていないために、耐熱滑性保護層の強度が不足していたためと考えられる。しかしながら、堆積した脱落カス(白粉)は、容易にアルコールで除去することができる程度であり、実用上問題となるものではなかった。

[0134] これに対し、図5、図6に示すように、実施例3, 13では、僅かに脱落カス(白粉)が堆積したものの、印字に影響がなく、この脱落カス(白粉)はアルコールで容易に除去することができた。さらに、実施例1, 4〜9, 11, 14〜19では、僅かに脱落カス(白

粉)が発生したものの、印字には全く影響がなかった。これは、図1、図3に示すように、実施例1, 3-9, 11, 13-19で用いた耐熱滑性コーティング剤に含まれるグラフト共重合体1, 3-9、ブロック共重合体1, 3-9を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、炭素数が18のSMA、炭素数が12のLMA、または炭素数が22のベヘニルメタクリレート)が占める重量割合を15wt%以上としたためと考えられる。すなわち、グラフト共重合体1, 3-9及びブロック共重合体1, 3-9に、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を10wt%以上含有させたため、実施例2, 12に比して、耐熱滑性保護層の強度が向上したと考えられる。

[0135] さらに、実施例10, 20では、脱落カス(白粉)が全く発生しなかった。これは、実施例1, 11と同様のグラフト共重合体1、ブロック共重合体1を用いているものの、これに加えて、上述のように、耐熱滑性保護層にバインダ樹脂を含有させたことにより、耐熱滑性保護層の強度をより一層向上させることができ、サーマルヘッドとの摩擦によるカスの発生を抑制できたためと考えられる。

[0136] (裏移り)

次に、実施例1-20及び比較例1-6について、裏移り防止性の評価を行った。具体的には、熱転写記録媒体の耐熱滑性保護層とPETフィルムとを接触するように重ね、これらを2枚のガラス板で挟んで、2kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけつつ、50℃で24時間加熱した。その後、PETフィルムのうち耐熱滑性保護層との接触面について、水との接触角を測定し、試験前後にかかる水との接触角の変化を調査した。さらに、この接触面について、マジックインキのハジキ、及び感熱性インキ(パラフィンワックス8部、カルナバワックス10部、及びカーボンブラック6部からなる)を塗布した際のハジキの程度を評価した。この結果を図5、図6、図7に示す。

[0137] まず、グラフト共重合体の耐熱滑性保護層を有する実施例1-10(図5参照)及び比較例1-3(図7参照)の結果を比較する。実施例1-7, 10及び比較例1, 2では、試験前後における水との接触角の変化が5°未満と小さく、さらに、マジックインキ及び感熱性インキのハジキは無く、裏移り防止性が良好であった。

[0138] これに対し、実施例8, 9では、試験前後における水との接触角の変化が5°以上1

5°未満となり、マジックインキのハジキがあった。これは、実施例8, 9の耐熱滑性保護層をなすグラフト共重合体8, 9の製造において、FM-0721(片末端メタクリル基含有ポリジメチルシロキサン)とベヘニルメタクリレートとの反応性が良くないために、未反応のポリジメチルシロキサン及びベヘニルメタクリレートが実施例8, 9の耐熱滑性保護層に多く含まれてしまい、この未反応成分が、PETフィルムの表面に移行してしまったためと考えられる。さらに、比較例3では、試験前後における水との接触角の変化が15°以上と大きくなり、マジックインキ及び感熱性インキのハジキがあった。これは、比較例3で用いた耐熱滑性コーティング剤をなす樹脂液10と樹脂液11との相溶性が良くないために、耐熱滑性保護層を適切に形成することができず(成膜不良)、耐熱滑性保護層の一部がPETフィルムの表面に移行してしまったためと考えられる。

[0139] 次いで、ブロック共重合体の耐熱滑性保護層を有する実施例11〜20(図6参照)及び比較例4〜6(図7参照)の結果を比較する。実施例11〜14, 16, 17, 20及び比較例4では、試験前後における水との接触角の変化がほとんど無く、マジックインキ及び感熱性インキのハジキも無く、裏移り防止性が極めて良好であった。また、実施例15, 18, 19及び比較例5では、試験前後における水との接触角の変化が5°未満と小さく、さらに、マジックインキ及び感熱性インキのハジキは無く、裏移り防止性が良好であった。

[0140] これに対し、比較例6では、試験前後における水との接触角の変化が15°以上と大きくなり、マジックインキ及び感熱性インキのハジキがあった。これは、比較例3と同様に、耐熱滑性コーティング剤をなす樹脂液21と樹脂液22との相溶性が良くないために、耐熱滑性保護層を適切に形成することができず(成膜不良)、耐熱滑性保護層の一部がPETフィルムの表面に移行してしまったためと考えられる。

[0141] ところで、一般に、ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を製造する場合、共重合反応が十分に進まず、未反応の単量体が多く残存してしまう傾向にある。このため、ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を含む耐熱滑性保護層を有する熱転写記録媒体では、裏移りが発生し易い傾向にあった。

これに対し、ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体の耐熱滑性保護層を有する

実施例1〜10では、図5に示すように、ある程度、裏移りの発生を抑制することができた。これは、グラフト共重合体1〜9を製造するに当たり、片末端に重合性ビニル基（具体的には、メタクリル基）を含むポリジメチルシロキサン化合物とビニル単量体とを共重合させることにより、重合反応性が良好となり、未反応成分（ポリジメチルシロキサン化合物、ビニル単量体）を低減することができたためと考えられる。

[0142] さらに、ここで、グラフト共重合体の耐熱滑性保護層を有する実施例1〜10と、ブロック共重合体の耐熱滑性保護層を有する実施例11〜20とについて、耐熱滑性保護層をなす共重合体中に、同一の炭素数が12以上の長鎖アルキル基を含む熱転写記録媒体同士を比較する（図1、図2と図3、図4とを比較参照）。すなわち、実施例1〜5と実施例11〜15、実施例6、7と実施例16、17実施例8、9と実施例18、19、実施例10と実施例20とをそれぞれ比較すると、いずれもブロック共重合体の耐熱滑性保護層を有する熱転写記録媒体のほうが、裏移りの発生を抑制することができた。

[0143] これは、実施例1〜10では、ブロック共重合体1〜9を製造するに当たり、シリコン成分であるアゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを開始剤として用いることにより、シリコンが未反応成分として残存することがなかったためと考えられる。これに対し、実施例11〜20では、グラフト共重合体1〜9を製造した際、前述のように、未反応成分（ポリジメチルシロキサン化合物、ビニル単量体）を低減することができたものの、ポリジメチルシロキサン化合物、ビニル単量体が未反応成分として残存していたためと考えられる。

[0144] （ブロッキング）

次に、実施例1〜20及び比較例1〜6について、ブロッキング防止性の評価を行った。具体的には、各実施例及び比較例にかかる熱転写記録媒体をそれぞれ5枚用意し、この5枚の熱転写記録媒体について、インキ層と耐熱滑性保護層とが互いに接するように重ね合わせる。そして、これらを2枚のガラス板で挟んで、2kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけつつ、50℃、湿度85%で48時間加熱した後、ブロッキングの程度を目視にて評価した。この結果を図5、図6に示す。

[0145] まず、比較例2、5では、ブロッキングが発生し、印字不良までも発生してしまった。これは、比較例2、5の耐熱滑性保護層には、シリコン成分（ポリジメチルシロキサン）

が含まれていないために、十分な滑性を得ることができなかったためと考えられる。

[0146] 次に、耐熱滑性保護層に、炭素数が18の長鎖アルキル基(具体的には、ステアリルメタクリレート)を含有するグラフト共重合体を含む実施例1〜5について比較する。これらは、グラフト共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が18の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(具体的には、ステアリルメタクリレート)が占める重量割合のみが異なる関係にある。すなわち、グラフト共重合体中に含まれる炭素数が18の長鎖アルキル基の含有率のみが異なっている。

[0147] まず、実施例1〜3では、ブロッキングが発生しなかった。実施例1〜3は、それぞれ、共重合反応に用いる単量体のうちステアリルメタクリレートの重量割合を30wt%、10wt%、15wt%としたものである(図1参照)。また、ステアリルメタクリレートの重量割合を55wt%とした実施例4では、僅かに点状のブロッキングが発生したものの、印字には影響がなかった。

これに対し、ステアリルメタクリレートの重量割合を60wt%とした実施例5では、点状のブロッキングが多数発生してしまった。これらの結果より、グラフト共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体のうちステアリルメタクリレートの重量割合を55wt%以下とすることで、ブロッキングの発生を効果的に抑制できるといえる。これは、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体の重量割合を55wt%以下とすることで、このビニル単量体が未反応成分として残存するのを抑制できるためと考えられる。

[0148] 次に、実施例1, 6, 8の結果について比較する。これらは、共に、耐熱滑性保護層に炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有グラフト共重合体を含むものであるが、グラフト共重合体を製造する共重合反応に用いた、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体の炭素数のみが異なる関係にある(なお、上記長鎖アルキル基含有ビニル単量体の重量割合は、いずれも30wt%である)。すなわち、グラフト共重合体に含まれる長鎖アルキル基の炭素数のみが異なっている。これらを比較すると、図5に示すように、実施例6においてのみ、印字に影響が無かったものの、僅かに点状のブロッキングが発生してしまった。これは、図1に示すように、実施例6のグラフト共重合体2に含まれる長鎖アルキル基の炭素数が、最小の12となっているためと考

えられる。すなわち、実施例6の耐熱滑性保護層は、実施例1, 8に比して、ガラス転移点が低く、耐熱性が若干劣るために、耐熱滑性保護層の成分がインキ層に移行して、僅かに点状のブロッキングが発生してしまったと考えられる。

[0149] この現象は、ブロック共重合体を含む実施例11〜19についても同様である(図6参照)。具体的には、実施例11〜15の結果より、ブロック共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体のうちステアリルメタクリレートの重量割合を55wt%以下とすることで、ブロッキングの発生を効果的に抑制することができたといえる。これは、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体の重量割合を55wt%以下とすることで、このビニル単量体が未反応成分として残存するのを抑制できるためと考えられる。また、実施例11, 16, 18の結果より、炭素数が12の長鎖アルキル基を含有する実施例16は、炭素数が18, 22の長鎖アルキル基を含有する実施例11, 18に比して、耐熱滑性保護層のガラス転移点が低く、耐熱性が若干劣るために、僅かに点状のブロッキングが発生してしまったと考えられる。

[0150] 以上において、本発明を実施例1〜20に即して説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることはいうまでもない。

例えば、実施例1〜20では、グラフト共重合体1〜9及びブロック共重合体1〜9を製造するに当たり、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体を、それぞれ、1種類だけ加えて重合させた。すなわち、グラフト共重合体1〜9及びブロック共重合体1〜9では、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を1種類だけ含有させた。

[0151] しかし、ポリジメチルシロキサン系共重合体に含まれる炭素数が12以上の長鎖アルキル基は、1種類に限らず、2種類以上含有させるようにしても良い。例えば、ポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体を製造するに当たり、ステアリルメタクリレート及びラウリルメタクリレートを加えて、共重合させるようにしても良い。

但し、このような場合にも、耐熱性及び滑性を良好とし、且つ、ヘッドカスの発生を抑制するには、ポリジメチルシロキサン系共重合体のうち、炭素数が12以上の長鎖アルキル基が占める重量割合を、10wt%以上42wt%以下とするのが好ましい。すなわち、ポリジメチルシロキサン系共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用い

る単量体全体のうち、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体(例えば、ステアリルメタクリレート及び라우リルメタクリレート)が占める重量割合を、15wt%以上55wt%以下とするのが好ましい。

## 請求の範囲

- [1] ポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性コーティング剤であって、  
上記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を有してなる  
耐熱滑性コーティング剤。
- [2] 請求項1に記載の耐熱滑性コーティング剤であって、  
前記ポリジメチルシロキサン系共重合体のうち、前記炭素数が12以上の長鎖アルキル基が占める重量割合を、10wt%以上42wt%以下としてなる  
耐熱滑性コーティング剤。
- [3] 請求項1に記載の耐熱滑性コーティング剤であって、  
前記ポリジメチルシロキサン系共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用いる  
単量体全体のうち、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める  
重量割合を、15wt%以上55wt%以下としてなる  
耐熱滑性コーティング剤。
- [4] 請求項1〜請求項3のいずれか一項に記載の耐熱滑性コーティング剤であって、  
樹脂からなるバインダを含んでなる  
耐熱滑性コーティング剤。
- [5] 請求項1〜請求項4のいずれか一項に記載の耐熱滑性コーティング剤であって、  
前記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、  
少なくとも、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体と、片末端に重  
合性ビニル基を含むポリジメチルシロキサン化合物とを共重合させてなるポリジメチ  
ルシロキサン系グラフト共重合体である  
耐熱滑性コーティング剤。
- [6] 請求項1〜請求項4のいずれか一項に記載の耐熱滑性コーティング剤であって、  
前記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、  
アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを重合開始剤として、少なくとも、上記ア  
ゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドと、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビ  
ニル単量体とを共重合させてなるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体である



耐熱滑性コーティング剤。

- [7] 請求項1ー請求項6のいずれか一項に記載の耐熱滑性コーティング剤であって、  
シリコン成分を、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体の分子中にのみ含有して  
なる

耐熱滑性コーティング剤。

- [8] 表面と裏面とを有する基材フィルムと、  
上記基材フィルムの上記表面上に形成されたインキ層と、  
上記基材フィルムの上記裏面上に形成された耐熱滑性保護層と、  
を備える熱転写記録媒体であって、  
上記耐熱滑性保護層は、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を含有するポリジメチルシロキサン系共重合体を有してなる  
熱転写記録媒体。

- [9] 請求項8に記載の熱転写記録媒体であって、  
前記ポリジメチルシロキサン系共重合体のうち、前記炭素数が12以上の長鎖アルキル基が占める重量割合を、10wt%以上42wt%以下としてなる  
熱転写記録媒体。

- [10] 請求項8に記載の熱転写記録媒体であって、  
前記耐熱滑性保護層は、  
前記ポリジメチルシロキサン系共重合体を製造するに当たり、共重合反応に用いる単量体全体のうち、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体が占める重量割合を、15wt%以上55wt%以下として製造した上記ポリジメチルシロキサン系共重合体を有する耐熱滑性コーティング剤を塗工してなる  
熱転写記録媒体。

- [11] 請求項8ー請求項10のいずれか一項に記載の熱転写記録媒体であって、  
前記耐熱滑性保護層は、樹脂からなるバインダを含んでなる  
熱転写記録媒体。

- [12] 請求項8ー請求項11のいずれか一項に記載の熱転写記録媒体であって、  
前記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、

少なくとも、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体と、片末端に重合性ビニル基を含むポリジメチルシロキサン化合物とを共重合させてなるポリジメチルシロキサン系グラフト共重合体である

熱転写記録媒体。

- [13] 請求項8ー請求項11のいずれか一項に記載の熱転写記録媒体であって、

前記ポリジメチルシロキサン系共重合体は、

アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドを重合開始剤として、少なくとも、上記アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミドと、炭素数が12以上の長鎖アルキル基含有ビニル単量体とを共重合させてなるポリジメチルシロキサン系ブロック共重合体である  
熱転写記録媒体。

- [14] 請求項8ー請求項13のいずれか一項に記載の熱転写記録媒体であって、

前記耐熱滑性保護層は、シリコン成分を、前記ポリジメチルシロキサン系共重合体の分子中にのみ含有してなる

熱転写記録媒体。

[図1]

	樹脂液1 グラフト共 重合体1	樹脂液2 グラフト共 重合体2	樹脂液3 グラフト共 重合体3	樹脂液4 グラフト共 重合体4	樹脂液5 グラフト共 重合体5	樹脂液6 グラフト共 重合体6	樹脂液7 グラフト 共重合体7	樹脂液8 グラフト共 重合体8	樹脂液9 グラフト共 重合体9	樹脂液10 グラフト共 重合体10	樹脂液11 グラフト共 重合体11
トルエン	90	90	90	90	90	90	90	90	45	90	90
メチルエチルケトン	90	90	90	90	90	90	90	90	135		90
FM-0721	10	10	10	10	10	10	20	10	30	10	
MMA	35	55	50	10	5	35	30	35	20	65	15
SMA(C18)	30	10	15	55	60						60
LMA(C12)						30	30				
ベヘニルメタクリレート(C22)								30	30		
HEMA	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	10	12.5	10	12.5	12.5
MAA	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	10	12.5	10	12.5	12.5
ABN-E	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
トルエン	10	10	10	10	10	10	10	10	5	10	10
メチルエチルケトン	10	10	10	10	10	10	10	10	15	10	10
ABN-E	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

※各成分の数値は、全て重量部で表示している  
FM-0721:チツジ株式会社製、商品名(片末端メタクリル基含有ポリジメチルシロキサン、シリコン鎖長5000)  
MMA:メチルメタクリレート  
SMA:ステアリルメタクリレート  
LMA:ラウリルメタクリレート  
HEMA:ヒドロキシエチルメタクリレート  
MAA:メタクリル酸  
ABN-E:日本ヒドランジ工業株式会社製、商品名(2,2-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル))

[図2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂液1(グラフト共重合体1)	100									75			
樹脂液2(グラフト共重合体2)		100											
樹脂液3(グラフト共重合体3)			100										
樹脂液4(グラフト共重合体4)				100									
樹脂液5(グラフト共重合体5)					100								
樹脂液6(グラフト共重合体6)						100							
樹脂液7(グラフト共重合体7)							100						
樹脂液8(グラフト共重合体8)								100					
樹脂液9(グラフト共重合体9)									100				
樹脂液10(グラフト共重合体10)											100		50
樹脂液11(グラフト共重合体11)												100	50
20%ポリビニルセタール・ メチルエチルケトン増液										25			
メチルエチルケトン	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380
シクロヘキサン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

※各成分の数値は、全て重量部で表示している

[図3]

	樹脂液12 ブロック共 重合体1	樹脂液13 ブロック共 重合体2	樹脂液14 ブロック共 重合体3	樹脂液15 ブロック共 重合体4	樹脂液16 ブロック共 重合体5	樹脂液17 ブロック共 重合体6	樹脂液18 ブロック共 重合体7	樹脂液19 ブロック共 重合体8	樹脂液20 ブロック共 重合体9	樹脂液21 ブロック共 重合体10	樹脂液22 ブロック共 重合体11
トルエン	100	100	100	100	100	100	100	100	50		100
メチルエチルケトン	100	100	100	100	100	100	100	100	150	200	100
VPS1001	10	10	10	10	10	10	20	10	30	10	
MMA	35	55	50	10	5	35	30	35	20	65	15
SMA(C18)	30	10	15	55	60						60
LMA(C12)						30	30				
ベヘニルメタクリレート(C22)								30	30		
HEMA	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	10	12.5	10	12.5	12.5
MAA	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	10	12.5	10	12.5	12.5
ABN-E	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

※各成分の数値は、全て重量部で表示している

MMA:メチルメタクリレート

SMA:ステアリルメタクリレート

LMA:ラウリルメタクリレート

HEMA:ヒドロキシエチルメタクリレート

MAA:メタクリル酸

VPS1001:和光純薬株式会社製、商品名(アゾ基含有ポリジメチルシロキサンアミド、シリコン鎖長10000)

ABN-E:日本ビドラジン工業株式会社製、商品名(2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))

[図4]

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂液12(ブロック共重合体1)	100									75			
樹脂液13(ブロック共重合体2)		100											
樹脂液14(ブロック共重合体3)			100										
樹脂液15(ブロック共重合体4)				100									
樹脂液16(ブロック共重合体5)					100								
樹脂液17(ブロック共重合体6)						100							
樹脂液18(ブロック共重合体7)							100						
樹脂液19(ブロック共重合体8)								100					
樹脂液20(ブロック共重合体9)									100				
樹脂液21(ブロック共重合体10)											100		50
樹脂液22(ブロック共重合体11)												100	50
20%ポリビニルセタール メチルエチルケトン溶液										25			
メチルエチルケトン	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380	380
シクロヘキサン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

※各成分の数値は、全て重量部で表示している

[図5]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
樹脂液の外観	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明
耐熱滑性コーティング剤の外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	にこりあり	にこりあり	無色透明
耐熱滑性保護層の外観	にこりなし	にこりなし	にこりなし	にこりなし	にこりなし	にこりなし	にこりなし	僅かなにこり	僅かなにこり	にこりなし
スティッキング	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヘッドカス(ヘッド発熱体上)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎
ヘッドカス(脱落カス)	○	△	□	○	○	○	○	○	○	◎
裏移り	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○
ブロッキング	○	○	○	□	△	□	○	○	○	○

<スティッキング> ○:シワなし △:シワ発生し、印字に影響あり ×:大きなシワ発生し、走行不能  
 <ヘッドカス(ヘッド発熱体上)> ◎:融着物なし ○:僅かに融着物あり(印字に影響なし) ×:融着物あり(印字不良)  
 <ヘッドカス(脱落カス)> ◎:白粉なし ○:僅かに白粉あり(印字に影響なし) □:僅かに白粉堆積(印字に影響なし)  
 △:白粉堆積(僅かに印字に影響あり、容易にアルコールで除去できる) ×:白粉堆積(印字不良)  
 <裏移り> ◎:接触角の変化がほとんど無し、インキのハジキなし ○:接触角の変化が5°未満、インキのハジキなし △:接触角の変化が5°以上15°未満、僅かにマジックインキのハジキあり ×:接触角の変化が15°以上、マジックインキ及び感熱性インキのハジキあり  
 <ブロッキング> ○:ブロッキングなし □:僅かに点状のブロッキングあり(印字に影響なし) △:点状のブロッキング多数あり  
 ×:面状にブロッキング発生(印字不良)

[図6]

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
樹脂液の外観	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明	乳白色透明
耐熱滑性コーティング剤の外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
耐熱滑性保護層の外観	にぎりなし	にぎりなし	にぎりなし	にぎりなし	にぎりなし	にぎりなし	にぎりなし	にぎりなし	にぎりなし	にぎりなし
ステッピング	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヘッドカス(ヘッド発熱体上)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ヘッドカス(脱落カス)	○	△	□	○	○	○	○	○	○	○
裏移り	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ブロッキング	○	○	○	□	△	□	○	○	○	○

<ステッピング> ○:シワなし △:シワ発生し、印字に影響あり ×:大きなシワ発生し、走行不能  
 <ヘッドカス(ヘッド発熱体上)> ◎:融着物なし ○:僅かに融着物あり(印字に影響なし) ×:融着物あり(印字不良)  
 <ヘッドカス(脱落カス)> ◎:白粉なし ○:僅かに白粉あり(印字に影響なし) □:僅かに白粉堆積(印字に影響なし)  
 △:白粉堆積(僅かに印字に影響あり、容易にアルコールで除去できる) ×:白粉堆積(印字不良)  
 <裏移り> ◎:接触角の変化がほとんど無し、インキのハジキなし ○:接触角の変化が5°未満、インキのハジキあり △:接触角の変化が5°以上15°未満、僅かにマジックインキのハジキあり ×:接触角の変化が15°以上、マジックインキ及び感熱性インキのハジキあり  
 <ブロッキング> ○:ブロッキングなし □:僅かに点状のブロッキングあり(印字に影響なし) △:点状のブロッキング多数あり  
 ×:面状にブロッキング発生(印字不良)



[図7]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂液の外観	乳白色透明	無色透明	白濁	乳白色透明	無色透明	白濁
耐熱消性コーティング剤の外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
耐熱消性保護層の外観	にこりなし	にこりなし	にこりあり	にこりなし	にこりなし	にこりあり
ステッキング	○	×	△	○	×	△
ヘッドカス(ヘッド発熱体上)	○	○	×	○	○	×
ヘッドカス(脱落カス)	×	○	○	×	○	○
裏移り	○	○	×	◎	○	×
ブロッキング	○	×	□	○	×	□

<ステッキング> ○:シワなし △:シワ発生し、印字に影響あり ×:大きなシワ発生し、走行不能  
 <ヘッドカス(ヘッド発熱体上)> ◎:融着物なし ○:僅かに融着物あり(印字に影響なし) ×:融着物あり(印字不良)  
 <ヘッドカス(脱落カス)> ◎:白粉なし ○:僅かに白粉あり(印字に影響なし) □:僅かに白粉堆積(印字に影響なし)  
 △:白粉堆積(僅かに印字に影響あり、容易にアルコールで除去できる) ×:白粉堆積(印字不良)  
 <裏移り> ◎:接触角の変化がほとんど無し、インキのハジキなし ○:接触角の変化が5° 未満、インキのハジキなし △:接触角の変化が5° 以上15° 未満、僅かにマジックインキのハジキあり ×:接触角の変化が15° 以上、マジックインキ及び感熱性インキのハジキあり  
 <ブロッキング> ○:ブロッキングなし □:僅かに点状のブロッキングあり(印字に影響なし) △:点状のブロッキング多数あり  
 ×:面状にブロッキング発生(印字不良)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000837

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09D183/00, B32B27/00, B41M5/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D183/00, B32B27/00, B41M5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 05-185757 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 27 July, 1993 (27.07.93), Claims; Par. Nos. [0005], [0026], [0039], [0059], [0060] (Family: none)	1-5, 7-12, 14 6, 13
X Y	JP 2002-69190 A (Nippon Unicar Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. Nos. [0003], [0020], [0042] to [0046] (Family: none)	1-4, 7 5, 6, 8-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 April, 2005 (13.04.05)Date of mailing of the international search report  
10 May, 2005 (10.05.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000837

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2002/100922 A (GENERAL ELECTRIC CO.), 19 December, 2002 (19.12.02), Claims; page 2, lines 3 to 19; page 6, lines 8 to 13; page 7, line 24 to page 8, line 10 & JP 2004-532921 A	1-4, 7 5, 6, 8-14
Y	JP 2002-88122 A (JSR Corp.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0027], [0033], [0086] (Family: none)	1-14
Y	JP 2000-17028 A (JSR Corp.), 18 January, 2000 (18.01.00), Claims; Par. Nos. [0005], [0014], [0068] & EP 953584 A1 & US 6271326 B1	1-14
Y	JP 2003-223027 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 08 August, 2003 (08.08.03), Claims; Par. Nos. [0002], [0023], [0054] (Family: none)	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000837

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to claims 1-14 is a heat resistance lubricity imparting coating agent, comprising a polydimethylsiloxane copolymer having a C<sub>2-12</sub> long-chain alkyl. However, search has revealed that this heat resistance lubricity imparting coating agent comprising the above copolymer per se is not novel as it is disclosed in the references JP 05-185757 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.) 27 July, 1993 (27.07.93) and JP 2002-69190 A (Nippon Unicar Co., Ltd.) 08 March, 2002 (08.03.02). Consequently, this coating agent falls within the category of prior art, so that it is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence. Thus, through all the claims, (continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000837

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

there exists no other common matter which can be considered as a "special technical feature", no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be found. Therefore, it is apparent that claims 1-7 and 8-14 do not satisfy the requirement of unity of invention.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C09D183/00, B32B27/00, B41M5/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C09D183/00, B32B27/00, B41M5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 05-185757 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1993.07.27, 特許請求の範囲、[0005,0026,0039,0059,0060] (ファミリー無し)	1-5, 7-12, 14 6, 13
X Y	J P 2002-69190 A (日本ユニカー株式会社) 200 2.03.08, 特許請求の範囲、[0003,0020,0042-0046] (ファミ リー無し)	1-4, 7 5, 6, 8-14
X	WO 2002/100922 A (GENERAL ELECTRIC	1-4, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	COMPANY) 2002. 12. 19, 特許請求の範囲, 第2頁第3 -19行、第6頁第8-13行、第7頁第24行-第8頁第10行 & JP 2004-532921 A	5, 6, 8-14
Y	JP 2002-88122 A (ジェイエスアール株式会社) 2 002. 03. 27, 特許請求の範囲, [0001,0027,0033,0086] (フ ァミリー無し)	1-14
Y	JP 2000-17028 A (ジェイエスアール株式会社) 2 000. 01. 18, 特許請求の範囲, [0005, 0014, 0068] & EP 953584 A1 & US 6271326 B1	1-14
Y	JP 2003-223027 A (東海ゴム工業株式会社) 20 03. 08. 08, 特許請求の範囲, [0002, 0023, 0054] (ファミ リー無し)	1-14

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1-14に共通の事項は、炭素数12以上の長鎖アルキル基を有するポリジメチルシロキサン系共重合体を含有する耐熱滑性コーティング剤である。しかし、調査の結果、上記の共重合体を使用してなる耐熱滑性コーティング剤自体は、文献JP 05-185757 A（大日本インキ化学工業株式会社）1993.07.27、文献JP 2002-69190 A（日本ユニカー株式会社）2002.03.08に開示されているから、新規でない。上記コーティング剤は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術事項でない。それ故、請求の範囲全てにおいて「特別な技術事項」と考えられる他の共通の事項は存在せず、PCT規則13の意味における技術的な連関を見いだすことはできない。結局、請求項1-7、8-14は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。